

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

УДК 541.678.745

Е. К. ФОМИНА¹, Л. П. КРУЛЬ², Е. В. ГРИНЮК², А. П. ПОЛИКАРПОВ³, О. В. ЯКИМЕНКО²**ПЕРЕХОД ИОНОВ МЕДИ ИЗ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗАТА
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА В ВОДНУЮ ФАЗУ**¹НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь,
e-mail: famina@bsu.by²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, e-mail: krul@bsu.by³Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь, e-mail: fiban@ifoch.bas-net.by

Установлено, что переход меди(II) в водную фазу из пленок гидролизата полиакрилонитрильного волокна с добавкой сульфата меди(II) или динатриевой соли этилендиаминтетраацетата меди(II) замедляется при увеличении степени разветвления макромолекул. Эффект пролонгации выражен сильнее в случае сульфата меди(II) вследствие формирования макромолекулярного комплекса меди с карбоксилатной группой сополимера.

Ключевые слова: сополимер акриламида с акрилатом натрия, пленки, соли меди (II), макромолекулярные металлокомплексы, разветвление цепи макромолекулы.

E. K. FOMINA, L. P. KRUL, E. V. GRINYUK, A. P. POLIKARPOV, O. V. YAKIMENKO

**COPPER (II) MIGRATION INTO THE AQUEOUS PHASE FROM POLYACRYLONITRILE FIBER
HYDROLYSATE FILMS**¹Research Institute of Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus,
e-mail: famina@bsu.by²Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: krul@bsu.by³Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: fiban@ifoch.bas-net.by

It has been found that copper (II) migration into the aqueous phase from polyacrylonitrile fiber hydrolysate films containing copper sulfate (II) or copper (II) ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, slows down with increased branching of macromolecules. Prolongation effect is more pronounced for copper sulfate (II) due to the formation of copper macromolecular complex with carboxylate groups of the copolymer.

Keywords: acrylamide – sodium acrylate copolymers, films, copper(II) salts, macromolecular metal complexes, macromolecule branching.

Введение. Продукт щелочного гидролиза полиакрилонитрильного волокна (ГПАН), который представляет собой водный раствор сополимера акриламида с акрилатом натрия, обладает хорошими адгезионными и водоудерживающими свойствами, что позволяет использовать его в качестве пленкообразующего компонента защитно-стимулирующих составов для предпосевного инкрустирования семян и обработки вегетирующих растений [1–4]. Функция полимерного пленкообразователя заключается в закреплении и равномерном распределении по поверхности семян и вегетирующих частей растений активных веществ, в том числе и микроэлементов (Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Fe и др.), которые способствуют росту и развитию сельскохозяйственных культур.

В композициях растениеводческого назначения совместно с ГПАН применяются как простые ионные соли (чаще всего сульфаты), так и хелатные соединения микроэлементов с различными комплексонами (оксиэтилидендифосфоновой кислотой, динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), тетранатриевой солью иминодиянтарной кислоты и др.). Тип исполь-

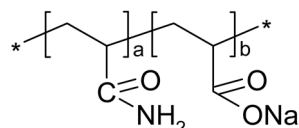
зубом соли влияет на химический состав полимерного покрытия и его свойства, прежде всего на удерживающую способность по отношению к ионам микроэлементов. Это свойство является наиболее важным, поскольку инкрустированные семена или обработанные растения контактируют с почвенной влагой или атмосферными осадками. Поэтому важно замедлить переход микроэлементов в водную фазу, обеспечив их присутствие на сельскохозяйственных культурах в течение всего периода вегетации.

В настоящей работе в качестве микроэлемента для примера использована медь, чаще всего востребованная в растениеводстве в условиях Республики Беларусь. В соответствии с существующими регламентами обработки сельскохозяйственных культур защитно-стимулирующие составы применяют в виде сильно разбавленных водных растворов (так называемых баковых смесей), обеспечивающих рекомендуемые нормы внесения активных компонентов, в том числе микроэлементов и высокомолекулярного адгезива. Используемая в настоящей работе концентрация солей меди (0,02 моль/л) близка к рабочей концентрации данного микроэлемента в баковых смесях.

Ранее было показано [5–8], что реологические и адгезионные свойства водно-солевых растворов ГПАН можно изменять, воздействуя на них ионизирующим излучением. При относительно невысоких дозах (до 10–12 кГр) происходит разветвление макромолекулы сополимера, сопровождающееся возрастанием молекулярной массы. Дальнейшее увеличение дозы облучения ведет к поперечному сшиванию цепей с образованием полиэлектролитных гидрогелей (ПЭГГ), величины гель-фракции и набухания которых определяются поглощенной дозой. В зависимости от величины дозы облучения для последующего использования в качестве адгезионно-активного компонента защитно-стимулирующих составов можно получить либо водный раствор ГПАН с регулируемой вязкостью, либо ПЭГГ с заданными водоудерживающими свойствами.

Необходимо было установить, как изменение конфигурации цепи макромолекул ГПАН от линейной к разветвленной, происходящее при воздействии ионизирующего излучения, влияет на переход ионов меди (II) в воду из пленок, полученных испарением растворителя из водного раствора ГПАН, содержащего добавку простой ионной или комплексной соли меди (II).

Экспериментальная часть. В качестве ГПАН использовали промышленно производимый препарат ВРП-3 (ТУ РБ 00280198.024–99), макромолекулы которого наряду с карбоксилатными содержат амидные функциональные группы:



Содержание акрилатных звеньев, определенное методом потенциометрического титрования, составляло 70 мол.%, а средневязкостная молекулярная масса – $8,9 \cdot 10^4$ Да. Концентрация препарата ВРП-3 по сухому веществу была 40 мас.%.

Препарат ВРП-3 подвергали воздействию ионизирующего излучения. γ -Облучение вели на установке РХМ- γ -20 при комнатной температуре в воздушной среде. Мощность дозы составляла 2 Гр/с, поглощенная доза варьировалась в интервале 2–15 кГр.

В качестве источников Cu(II) использовали сульфат меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) марки х. ч. и дина-триевую соль этилендиаминтетраацетата меди(II) (Cu-ЭДТА) производства SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH.

О переходе макромолекул из линейной конфигурации в разветвленную судили по динамической вязкости раствора, которую измеряли на ротационном вискозиметре РЕОТЕСТ–2 с использованием цилиндрических измерительных устройств. Раствор помещали в зазор между двумя коаксиальными цилиндрами. Наружный неподвижный цилиндр находился в емкости, подключенной к жидкостному циркуляционному термостату. Внутренний вращающийся цилиндр через измерительный вал был соединен с цилиндрической винтовой пружиной, отклонение которой являлось мерой изменения вращающего момента, действующего на внутренний цилиндр. Напряжение сдвига τ прямо пропорционально вращающему моменту пружины. Динамическая вязкость μ определялась по уравнению $\mu = \tau / D_r$, где D_r – скорость сдвига, с^{-1} . Измерения проводили в интервале значений D_r от 0,333 до 16,2 с^{-1} при 20 °С. Использовали измерительные H ячейки. Отклонение температуры в процессе измерения не превышало 0,1 °С.

Пленки получали при комнатной температуре испарением растворителя из 5 г 10%-ного водного раствора ГПАН с добавками исследуемых солей меди, помещенного в полистирольные чашки Петри диаметром 4 см. Концентрация Cu(II) в исходном растворе составляла 0,02 моль/л, время высушивания 10 сут. В качестве образцов сравнения использовали индивидуальный ГПАН, а также 0,02 М растворы сульфата меди и Cu-ЭДТА, не содержащие ГПАН.

О формировании металлокомплексов при смешивании ГПАН с солями меди судили по электронным спектрам поглощения 10%-ного водного раствора ГПАН с добавками сульфата меди или Cu-ЭДТА. Концентрация Cu(II) в растворе составляла 0,02 моль/л. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре РВ2201 производства ЗАО «СОЛАР», Беларусь.

Переход Cu(II) из пленок в водную фазу изучали методом электронной спектрофотометрии с использованием упомянутого выше спектрофотометра, а также методом атомно-абсорбционного спектрального анализа (ААСА). К высушенным пленкам добавляли 8,5 мл дистиллированной воды. Исследовались водные растворы, полученные при выдерживании пленок при комнатной температуре в течение 3–20 мин. При каждом значении времени выдерживания проводили по 5 параллельных опытов. Концентрацию Cu(II) в растворах определяли методом ААСА на спектрофотометре ААС1 фирмы Karl Zeiss (Jena).

Результаты и их обсуждение. Исследованный раствор сополимера акриламида с акрилатом натрия после облучения дозами от 2 до 12 кГр сохраняет текучесть, что свидетельствует о том, что в этих условиях формирование ПЭГГ не происходит. Динамическая вязкость необлученного ГПАН не зависит от скорости сдвига (рис. 1, кривая 1), т. е. исходный раствор, несмотря на достаточно высокую концентрацию (40 мас.%), является ньютоновской жидкостью. При возрастании дозы облучения от 2 до 12 кГр наблюдается не только увеличение вязкости, но и отклонение характера течения раствора ГПАН от ньютоновского (рис. 1 кривые, 2–6). Изменение реологических свойств вызвано разветвлением макромолекул, обусловленным совокупностью свободно-радикальных процессов, которые происходят при воздействии ионизирующего излучения на водные растворы ГПАН [5–8]. При облучении дозой 15 кГр исходный ГПАН вследствие формирования поперечных шивков между макромолекулами превращается в ПЭГГ. С учетом результатов определения динамической вязкости растворов для дальнейших исследований были выбраны образцы, существенно различающиеся по реологическим свойствам, а именно необлученный ГПАН и ГПАН, облученный дозами 6 и 10 кГр.

Введение добавок солей Cu(II) в водный раствор ГПАН может сопровождаться формированием металлополимерных комплексов меди с карбоксилатными группами макромолекул [9]. Сравнительное исследование взаимодействия карбоксилатных групп сополимера акриламида и акрилата натрия с ионами меди из ее простой и комплексной соли показало, что тип соли сказывается на эффективности указанного взаимодействия.

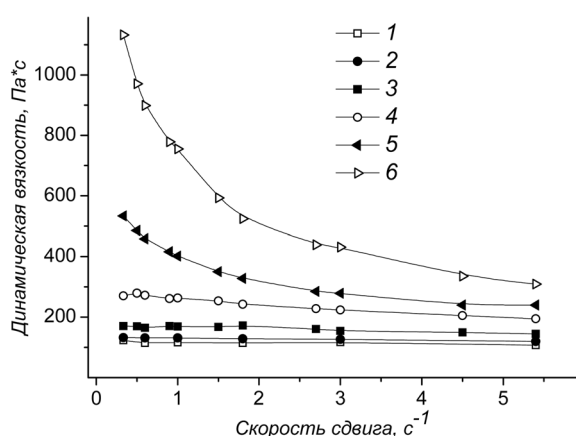


Рис. 1. Кривые течения 40%-ных водных растворов ГПАН после облучения дозой, кГр: 0 (1); 2 (2); 4 (3); 6 (4); 8 (5); 10 (6)

Известно [10–12], что образование макромолекулярных металлокомплексов, происходящее при смешивании водных растворов сополимеров акриламида и акрилата натрия различного состава с солями меди, отражается в электронных спектрах поглощения. Изменения наблюдаются и в электронных спектрах поглощения растворов ГПАН, содержащих добавки сульфата меди (рис. 2). В спектре раствора ГПАН с добавкой сульфата меди исчезает максимум поглощения при длине волны $\lambda \approx 800$ нм, присущий водному раствору сульфата Cu(II) (рис. 2, а, кривая 2). Вместо него появляется максимум при $\lambda \approx 700$ нм (рис. 2, а, кривая 3), характерный для макромолекулярного металлокомплекса Cu(II) с карбоксилатными группами, принадлежащими макромолекулам ГПАН.

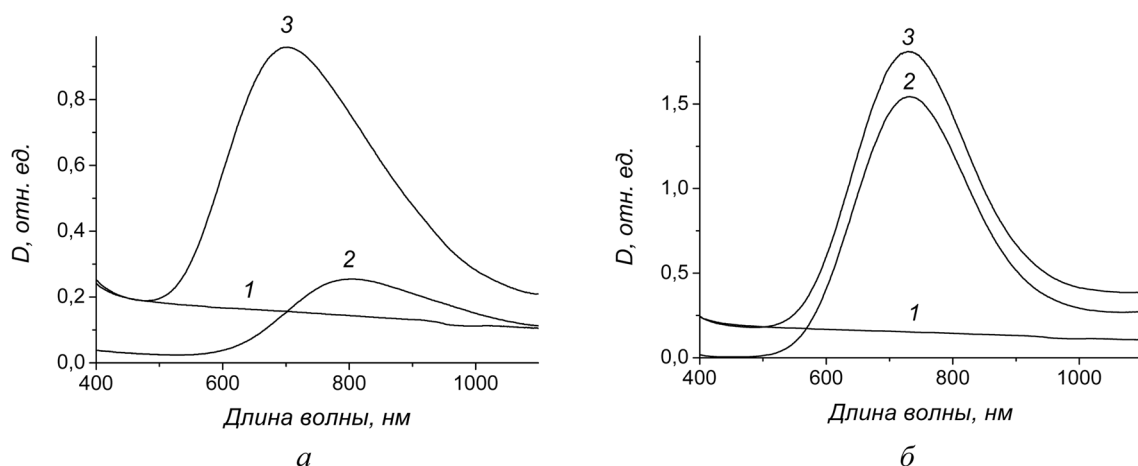


Рис. 2. Участки электронных спектров поглощения водных растворов ГПАН и солей меди (II) в видимой и ближней ИК-области *а*: ГПАН (1), сульфат меди (2), ГПАН с добавкой сульфата меди (3); *б*: ГПАН (1), Cu-ЭДТА (2), ГПАН с добавкой Cu-ЭДТА (3). Концентрация ГПАН – 10 мас.%, концентрация Cu(II) – 0,02 моль/л

Отметим, что при приготовлении растворов ГПАН с добавками солей меди, использованных для изучения комплексообразования в системе ГПАН – сульфат меди, на 1 моль Cu(II) приходилось 40 молей карбоксилатных групп сополимера акриламида с акрилатом натрия, т. е. наблюдался избыток лиганда в системе, что способствовало сдвигу равновесия в сторону образования металлополимерного комплекса.

Для водного раствора Cu-ЭДТА (рис. 2, б, кривая 2) наблюдается максимум поглощения в области ≈ 730 нм, который относится к комплексу Cu(II) с ЭДТА. Интенсивность максимума поглощения раствора ГПАН с добавками Cu-ЭДТА по отношению к интенсивности максимума поглощения раствора Cu-ЭДТА возрастает лишь на величину фонового поглощения раствора ГПАН (рис. 2, б, кривая 3). Следовательно, макромолекулярный комплекс в водном растворе ГПАН с добавкой Cu-ЭДТА практически не образуется. Причиной этого является присутствие в системе конкурирующего низкомолекулярного лиганда – ЭДТА. Логарифм константы устойчивости комплекса меди с ЭДТА (CuL_2^{2-} , где L – лиганд) составляет 18,8 [13], а для комплекса меди с полиакриловой кислотой (CuL_2) – 6,6 [14]. Поэтому формирование макромолекулярного комплекса в водном растворе ГПАН с добавкой Cu-ЭДТА не происходит.

Особый интерес представляет поведение пленок на основе ГПАН при контакте с водой. В высушенных полимерных пленках с добавками солей меди после помещения в воду могут происходить различные физико-химические превращения, глубина которых зависит прежде всего от времени контакта пленки с водой. К числу таких превращений относится набухание сополимера, а также переход в водную фазу как его макромолекул, так и меди. Обнаружено, что за первые 10 мин контакта с водой сополимер набухает незначительно, в то время как индивидуальный сульфат меди полностью растворяется.

На рис. 3, а представлены электронные спектры поглощения растворов, полученных при выдерживании в дистиллированной воде в течение 10 мин пленок на основе ГПАН, которые содержат добавку сульфата меди (рис. 3, а, кривые 1–3). Кроме того, приведен электронный спектр поглощения раствора, полученного путем выдерживания в воде образца сульфата меди, не содержащего ГПАН (рис. 3, а, кривая 4). В спектрах образцов ГПАН с добавкой сульфата меди наблюдается максимум при $\lambda \approx 700$ нм, характерный для макромолекулярного металлокомплекса Cu(II), тогда как в спектре сульфата меди – максимум при $\lambda \approx 800$ нм, присущий водному раствору сульфата Cu(II). Следовательно, из пленок ГПАН с добавками сульфата Cu(II) в раствор переходит не индивидуальный ион Cu(II), а макромолекулярный комплекс иона меди с карбоксилатными группами молекул ГПАН. Наиболее эффективно этот процесс протекает в случае необлученного ГПАН, макромолекулы которого имеют линейную конфигурацию. Это следует из того, что величина оптической плотности D при $\lambda \approx 700$ нм, пропорциональная концентрации комплекса

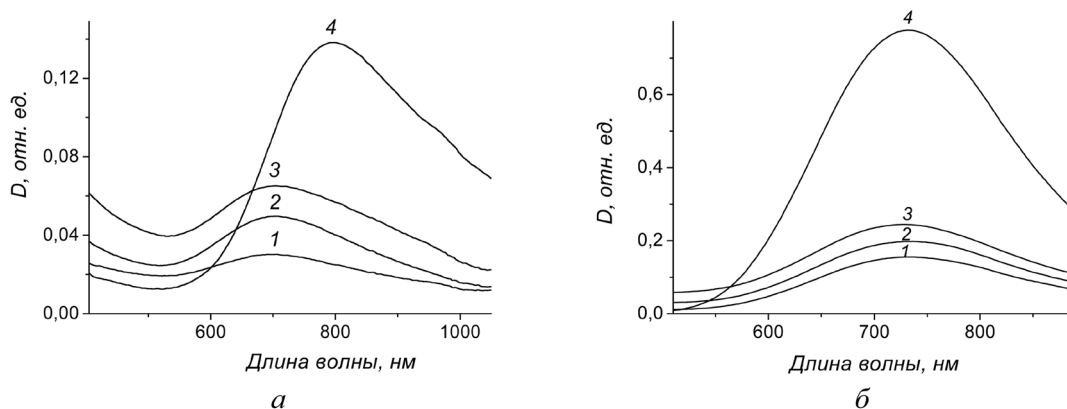


Рис. 3. Участки электронных спектров поглощения водных растворов ГПАН и солей меди (II) в видимой и ближней ИК-области, полученных после выдерживания в течение 10 мин в дистиллированной воде образцов *а*: сульфата меди (4) и пленок ГПАН с добавкой сульфата меди (1–3); *б*: Cu–ЭДТА (4) и пленок ГПАН с добавкой Cu–ЭДТА (1–3). Доза облучения, кГр: 0 (3), 6 (2), 10 (1)

в растворе, оказывается максимальной для смеси исходного необлученного ГПАН с сульфатом меди. При увеличении степени разветвления макромолекул ГПАН эффективность перехода в водную фазу макромолекулярного комплекса иона меди с карбоксилатными группами сополимера снижается. Таким образом, из представленных данных видно, что присутствие карбоксилатсодержащего сополимера в системе с сульфатом меди замедляет переход микроэлемента в водную фазу и тем самым пролонгирует его действие. В раствор переходит макромолекулярный комплекс ГПАН с ионами меди, растворимость которого в воде уменьшается при разветвлении цепи макромолекул.

При выдерживании в воде пленок, полученных испарением растворителя из водного раствора ГПАН с добавкой Cu–ЭДТА, в раствор переходит комплекс Cu–ЭДТА, что следует из того, что максимум поглощения водных растворов, полученных при выдерживании в воде пленок ГПАН с добавками Cu–ЭДТА (рис. 3, *б*, кривые 1–3), наблюдается при том же значении λ , что и водного раствора индивидуального Cu–ЭДТА (рис. 3, *б*, кривая 4). При переходе от необлученного ГПАН (рис. 3, *б*, кривая 3) к ГПАН, облученному дозами 6 кГр (рис. 3, *б*, кривая 2) и 10 кГр (рис. 3, *б*, кривая 1), наблюдается уменьшение величины D полосы поглощения при $\lambda \approx 730$ нм. Таким образом, по мере разветвления цепи ГПАН количество переходящей в воду меди снижается. Величина D в максимуме электронного спектра поглощения ($\lambda \approx 730$ нм) водного раствора, полученного при выдерживании в воде высушенного 0,02 М раствора Cu–ЭДТА, не содержащего ГПАН, которая пропорциональна концентрации комплексной соли, в 3 раза больше по сравнению с величинами D спектров растворов, полученных при переходе меди в водную фазу из систем, содержащих ГПАН. Следовательно, использование добавок сополимера в водном растворе комплексной соли Cu(II) также приводит к замедлению ее перехода в водную фазу. Можно предположить, что в этом случае функционирование ГПАН как пролонгатора микроэлемента обусловлено замедлением его растворения в воде вследствие полимерной природы. Растворение комплексной соли меди и сополимера протекает одновременно в одной и той же системе с общим растворителем, и поэтому процесс перехода ионов меди в раствор лимитируется растворением высокомолекулярного вещества.

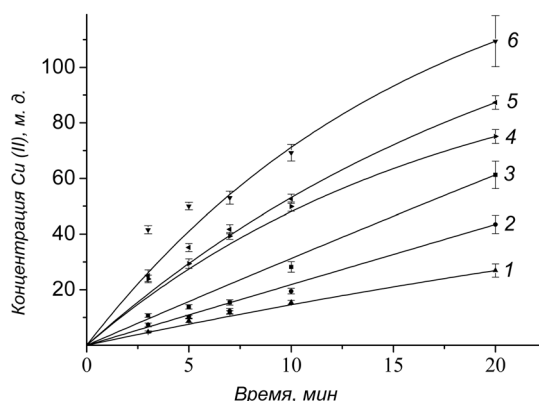


Рис. 4. Зависимость от времени концентрации Cu(II), перешедшей в воду из пленок на основе необлученного ГПАН (3, *б*) и на основе ГПАН, облученного дозой 6 кГр (2, 5), 10 кГр (1, 4) с добавками Cu–ЭДТА (4–6) и сульфата меди (1–3)

Растворение комплексной соли меди и сополимера протекает одновременно в одной и той же системе с общим растворителем, и поэтому процесс перехода ионов меди в раствор лимитируется растворением высокомолекулярного вещества.

На рис. 4 представлены кинетические кривые десорбции меди, полученные методом ААСА. Данные ААСА не только согласуются с данными элект-

тронной спектрофотометрии, но и позволяют точно определить количество меди, переходящей в раствор. За одно и то же время больше всего меди переходит из пленок в раствор при использовании в композициях необлученного ГПАН (рис. 4, кривые 3 и 6). Количество меди, переходящей в воду из пленок, полученных из разветвленного ГПАН, снижается по мере увеличения поглощенной дозы, т. е. степени разветвления. Из пленок ГПАН с добавкой Cu-ЭДТА (рис. 4, кривые 4–6) в раствор переходит в 2–3 раза больше меди, чем из пленок ГПАН с добавкой сульфата Cu(II) (рис. 4, кривые 1–3). Следовательно, химическое присоединение меди к карбоксилатным группам ГПАН с образованием макромолекулярного комплекса усиливает пролонгирующий эффект.

При использовании защитно-стимулирующих составов в растениеводстве на поверхности инкрустируемых семян или обрабатываемых вегетирующих растений также формируются пленки. Расчет показывает, что пленки, формирующиеся при рекомендуемых нормах внесения полимерного пленкообразователя, являются не сплошными, а островковыми. Тем не менее результаты, касающиеся перехода микроэлементов с поверхности защитных пленок в водную фазу, полученные в настоящей работе в модельных опытах, могут быть перенесены на процессы, имеющие место в сельскохозяйственной практике, когда инкрустированные семена или обработанные растения контактируют с почвенной влагой или атмосферными осадками.

Заключение. Показано, что переход меди (II) в воду из полимерсодержащей пленки протекает медленнее, чем из твердой соли, что приводит к пролонгации действия микроэлемента при его использовании в растениеводстве в виде водного раствора соли, содержащего гидролизат полиакрилонитрильного волокна в качестве пленкообразователя. Эффект пролонгации наблюдается как для сульфата, так и для этилендиаминтетраацетата меди, однако для сульфата меди он выражен сильнее вследствие формирования макромолекулярного комплекса меди с карбоксилатной группой полимера. Переход от линейной конфигурации цепи гидролизата полиакрилонитрильного волокна к разветвленной усиливает пролонгирующий эффект.

Список использованной литературы

1. Защитные и защитно-стимулирующие полимерсодержащие композиции сельскохозяйственного назначения / Г. В. Бутовская [и др.] // *Материалы, технологии, инструменты.* – 2006. – Т. 11, № 2. – С. 74–78.
2. Полиэлектролитные гидрогели на основе гидролизата нитрона / Л. П. Круль [и др.] // *Труды БГУ. Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем.* – Минск, 2008. – С. 59–69.
3. Пленкообразующие композиции сельскохозяйственного назначения на основе сополимера акриламида с акрилатом натрия / Е. К. Фомина [и др.] // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2010. – Т. 15, № 2. – С. 106–110.
4. Новые пленкообразующие биотехнические средства сельскохозяйственного назначения на основе химически сшитых функционализированных полиакриламидов / Е. В. Гринюк [и др.] // *Свиридовские чтения: сб. ст. 2012.* / редкол.: Т. Н. Воробьева [и др.]. – Мн.: БГУ, 2012. – Вып. 8. – С. 194–201.
5. Особенности реологического поведения водно-солевых растворов продуктов щелочного гидролиза полиакрилонитрильного волокна “Нитрон Д” / Л. П. Круль [и др.] // *Высокомолекулярное соед. Сер. Б.* – 2003. – Т. 45, № 4. – С. 678–682.
6. Радиационное сшивание сополимера акриламида с акрилатом натрия в водных растворах / А. С. Рыбак [и др.] // *Химия высоких энергий.* – 2003. – Т. 37, № 4. – С. 265–267.
7. Влияние вида ионизирующего излучения на радиационное сшивание гидролизата полиакрилонитрильного волокна нитрон / Л. П. Круль [и др.] // *Химия высоких энергий.* – 2007. – Т. 41, № 6. – С. 478–482.
8. Клеи на основе водорастворимых полимеров / Е. В. Гринюк [и др.] // *Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст.* – Минск, 2008. – Вып. 3. – С. 402–421.
9. Гелеобразование в водных растворах функционализированных полиакриламидов / Л. П. Круль [и др.] // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2011. – Т. 16, № 3. – С. 85–89.
10. Iatridi, Z. Physicochemical study of the complexation of poly(acrylic acid) with Cu^{2+} ions in water / Z. Iatridi, G. Bokias, J. K. Kallitsis // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – Vol. 108. – P. 769–776.
11. Francois, J. Spectroscopic study (u. v.-visible and electron paramagnetic resonance) of the interactions between synthetic polycarboxylates and copper ions / J. Francois, C. Heitz, M. Mestdagh // *Polymer.* – 1997. – Vol. 38, N 21. – P. 5321–5332.
12. Фомина, Е. К. Фазовое состояние водных растворов сополимеров акриламида с акрилатом натрия в присутствии ионов меди, цинка, марганца / Е. К. Фомина, Л. П. Круль, Е. В. Гринюк // *Журн. прикл. химии.* – 2015. – Т. 88, № 9. – С. 1359–1363.
13. Васильев, В. П. Комплексоны и комплексонаты / В. П. Васильев // *Сорос. образоват. журн.* – 1996. – № 4. – С. 87–91.
14. Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids) / C. Morlay [et al.] // *Talanta.* – 1998. – Vol. 45, N 6. – P. 1177–1188.

Поступила в редакцию 19.11.2015